

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007576 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 214/18 予566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007615
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 16 日 (16.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-210257 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒瀬 琢也 (ARASE, Takuya) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 近藤 昌宏 (KONDOU, Masahiro) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 石井 健二 (ISHII, Kenji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 井坂 忠晴 (ISAKA, Tadaharu) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROCOPOLYMER, FLUOROCOPOLYMER, AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体製造方法、含フッ素共重合体及び成形体

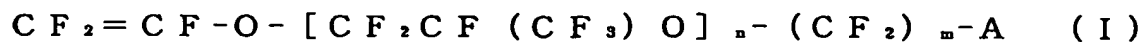
(57) Abstract: A process for producing a fluorocopolymer which comprises polymerizing an ethylenic fluoromonomer with a fluorovinyl ether derivative represented by the following general formula (I): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n-(\text{CF}_2)_m-\text{A}$ (I) (wherein n is an integer of 0 to 3; m is an integer of 1 to 5; A represents $-\text{SO}_2\text{X}$ or $-\text{COOY}$; X represents halogeno or $-\text{NR}^1\text{R}^2$; R^1 and R^2 are the same or different and each represents hydrogen, an alkali metal, alkyl, or a sulfonyl-containing group; and Y represents hydrogen or C_{1-4} alkyl) in a saturated perfluorohydrocarbon, characterized by conducting the polymerization while additionally feeding the ethylenic fluoromonomer and the fluorovinyl ether derivative.

[続葉有]



(57) 要約:

含フッ素エチレン性単量体と、下記一般式 (I)



(式中、nは、0～3の整数を示す、mは、1～5の整数を示す。

Aは、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 又は $-\text{COOY}$ を示す。Xは、ハロゲン原子又は $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、若しくはアルキル基又はスルホニル含有基を示す。Yは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表されるフルオロビニルエーテル誘導体との重合反応を、パーフルオロ飽和炭化水素中で行うものであり、上記含フッ素エチレン性単量体と上記フルオロビニルエーテル誘導体とを追加仕込みしながら行うものであることを特徴とする含フッ素共重合体製造方法

明細書

含フッ素共重合体製造方法、含フッ素共重合体及び成形体

技術分野

- 5 本発明は、含フッ素共重合体製造方法、含フッ素共重合体及び成形体に関する。

背景技術

- 10 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 等の含フッ素エチレン性単量体とハロスルホニル基等の官能基を含有するモノマーとを共重合してイオン交換容量の高い含フッ素ポリマーを製造する方法として、塊状重合、溶液重合等が知られており、特に溶液重合が一般的によく用いられている。

- 15 溶液重合の一例として、特開平6-234816号公報には、重合溶媒として、ハイドロクロロフルオロカーボンを用いる重合法が開示されている。しかしながら、この方法で重合を行うと、反応系内の粘度が上昇するので、反応開始後充分な収率が得られないまま反応を停止する必要が生じ、逆に高収率で得ようとする
- と、組成分布が広くなり成形性に劣るという問題があった。

特開平6-211933号公報には、重合溶媒として、パーフルオロシクロブタンを用いる重合法が開示されている。しかし、ハロスルホニル基等の官能基を含有するモノマーを重合することについての記載はない。

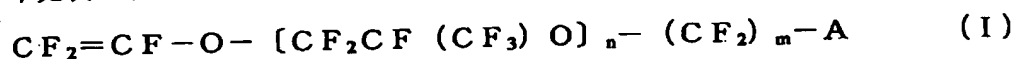
- 20 特開平6-322034号公報には、ハロスルホニル基を有するモノマーを、非テロゲン性溶媒としてパーフルオロヘプタン、パーフルオロジメチルシクロブタン等のパーフルオロアルカン又はパーフルオロシクロアルカン中で重合する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、重合開始時に重合させるモノマーを全量反応槽内に仕込むものと考えられ、ハロスルホニル基を有するモノマー
- 25 ーの含有率が小さいものでは組成分布が広くなりやすいという問題があった。

発明の要約

本発明の目的は、上記現状に鑑み、組成や分子量のばらつきを抑えた含フッ素共重合体を高収率で得ることができる含フッ素共重合体製造方法を提供すること

にある。

本発明は、含フッ素エチレン性単量体と、下記一般式 (I)



(式中、 n は、0～3の整数を示す。 m は、1～5の整数を示す。 A は、 $-\text{SO}$

5 ${}_2\text{X}$ 又は $-\text{COOY}$ を示す。 X は、ハロゲン原子又は $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を示す。 R^1 及び
 R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスル
 ホニル含有基を示す。 Y は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)
 で表されるフルオロビニルエーテル誘導体との重合反応により含フッ素共重合体
 を得ることよりなる含フッ素共重合体製造方法であって、上記含フッ素エチレン

10 性単量体は、下記一般式 (II)



(式中、 R_f^1 は、フッ素原子、塩素原子、 R_f^2 又は OR_f^2 を示し、 R_f^2 は、炭素数
 1～9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアル
 キル基を示す。) で表されるパーハロエチレン性単量体、及び/又は、下記一般

15 式 (III)



(式中、 X^1 は、水素原子又はフッ素原子を示し、 X^2 は、水素原子、フッ素原
 子、塩素原子、 R_f^3 又は OR_f^3 を示す。 R_f^3 は、炭素数1～9のエーテル酸素を
 有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。) で表さ

20 れる水素含有フルオロエチレン性単量体であり、上記重合反応は、パーフルオロ
 飽和炭化水素中で行うものであり、上記含フッ素エチレン性単量体と上記フルオ
 ロビニルエーテル誘導体とを追加仕込みしながら行うものであることを特徴とす
 る含フッ素共重合体製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

25

発明の詳細な開示

本発明の含フッ素共重合体製造方法は、上記一般式 (I) で表されるフルオロ
 ビニルエーテル誘導体の重合反応により含フッ素共重合体を得ることよりなるも
 のである。

上記一般式 (I) における A は、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 又は $-\text{COOY}$ を示す。

- 上記 X は、ハロゲン原子又は $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を示す。上記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の何れであってもよいが、フッ素原子であることが好ましい。R¹ 及び R² は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を示す。上記アルキル基としては特に限定されず、例えば、炭素数 1～4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基であつてよく、このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。上記 X は、好ましくは、フッ素原子である。上記 Y は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示す。上記 Y におけるアルキル基としては、上述の R¹ 及び R² におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。上記スルホニル含有基は、スルホニル基を有する含フッ素アルキル基であり、末端に置換基を有していてもよい含フッ素アルキルスルホニル基等が挙げられ、このようなものとしては、 $-\text{SO}_2\text{R}_f^4\text{Z}$ (R_f⁴: 含フッ素アルキレン基、Z: 1 価の有機基) 等が挙げられる。上記 Z としては、 SO_2F 、 $\text{SO}_2(\text{NH}\text{SO}_2\text{R}_f^4\text{SO}_2)_n\text{NH}\text{SO}_2\text{F}$ (R_f⁴ は上記の通り) 等が挙げられる。

上記一般式 (I) における n は、0～3 の整数を示す。上記 n は、0 であることが好ましい。上記一般式 (I) における m は、1～5 の整数を示す。上記 m は、2 であることが好ましい。

- 上記フルオロビニルエーテル誘導体は、上記一般式 (I) における n が 0 であり、m が 2 であり、A が $-\text{SO}_2\text{F}$ であるものを用いることが好ましい。

上記含フッ素共重合体は、上記フルオロビニルエーテル誘導体と、好ましくは含フッ素エチレン性単量体とを重合して得られるものである。

- 上記含フッ素エチレン性単量体は、上記フルオロビニルエーテル誘導体と重合可能なものであつて、フッ素原子を有しビニル基を有するものであれば特に限定されない。

上記含フッ素エチレン性単量体としては特に限定されず、例えば、下記一般式

(I I)



(式中、R_f¹ は、フッ素原子、塩素原子、R_f² 又は OR_f^2 を示し、R_f² は、炭素数

1～9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。) で表されるパーハロエチレン性単量体、下記一般式 (I I I)

$$\text{CHX}^1=\text{CFX}^2 \quad (\text{I I I})$$

- (式中、 X^1 は、水素原子又はフッ素原子を示し、 X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 R_f^3 又は OR_f^3 を示す。 R_f^3 は、炭素数 1～9 のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。) で表される水素含有フルオロエチレン性単量体等が挙げられる。

上記含フッ素エチレン性単量体は、1 種又は 2 種以上用いてもよい。

- 上記含フッ素エチレン性単量体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{R}_f^6$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f^6$ (式中、 R_f^6 は、炭素数 1～9 のフルオロアルキル基又は炭素数 1～9 のフルオロポリエーテル基を示す。) で表されるフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることが好ましい。この場合、上記フルオロビニルエーテルは 1 種又は 2 種以上用いてもよい。上記フルオロビニルエーテルは、 R_f^6 の炭素数が 1～3 のフルオロアルキル基であることが好ましい。

上記含フッ素エチレン性単量体は、パーハロエチレン性単量体、特にパーフルオロエチレン性単量体が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ であることがより好ましい。

- 上記含フッ素共重合体は、上記含フッ素エチレン性単量体として、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を用い、上記フルオロビニルエーテル誘導体として、 n が 0 であり、 m が 2 であり、 A が $-\text{SO}_2\text{F}$ であるものを用いることが好ましい。

上記含フッ素共重合体は、上記含フッ素エチレン性単量体以外にも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、モノクロロエチレン、ジクロロエチレン等のフッ素原子を有しないフッ素非含有オレフィンを重合して得られるものであってもよい。

- 上記含フッ素共重合体は、上記フッ素非含有オレフィン以外にも、上記含フッ素共重合体に種々の機能を付与するために、その他の共重合可能なモノマーを重合してもよい。上記その他の共重合可能なモノマーとしては特に限定されず、例えば、重合速度の制御、ポリマー組成の制御、弾性率等の機械的物性の制御、架橋サイトの導入等の目的に応じて共重合可能なモノマーのなかから適宜選択され、

ジビニルベンゼン等の不飽和結合を2つ以上有するモノマー、シアノ基を含有するモノマー、ハロゲン末端を含有するモノマー等が挙げられる。

上記含フッ素共重合体は、上記フルオロビニルエーテル誘導体と、好ましくは、上記含フッ素エチレン性単量体との重合反応により得られるものである。

5 上記重合反応は、パーフルオロ飽和炭化水素中で行うものである。

上記パーフルオロ飽和炭化水素は、飽和炭化水素の水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたものである。

上記パーフルオロ飽和炭化水素は、炭素数が20以下であることが好ましい。より好ましい上限は、10であり、更に好ましい上限は、7であり、好ましい下

10 限は、3である。

上記パーフルオロ飽和炭化水素は、環状構造及び／又は直鎖構造を有するものであってよく、パーフルオロアルカン、パーフルオロシクロアルカンであることが好ましい。環状構造及び／又は直鎖構造を有するパーフルオロ飽和炭化水素は、更に分岐構造を有していてもよいが、分岐構造はない方が好ましい。上記パーフルオロ飽和炭化水素としては、炭素数20以下であり、環状構造又は直鎖構造を

15

有するものが、より好ましい。

上記パーフルオロ飽和炭化水素は、通常、上記含フッ素共重合体との親和性が高いものではない。この低親和性は、上記パーフルオロ飽和炭化水素が、一般に非極性であるのに対して、上記含フッ素共重合体がスルホン酸基若しくはカルボ

20

キシル基又はこれら親水性基の誘導体を有することに起因する。

上記パーフルオロ飽和炭化水素は、上記含フッ素共重合体の溶解性又は膨潤性が低いものが好ましい。このようなパーフルオロ飽和炭化水素としては特に限定されず、例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロジメチルシクロブタン等が挙げられる。上記パーフルオロ飽和炭化水素は、パーフルオロヘキサン又はパーフルオロシクロブタンで

25

あることが好ましい。

上記重合反応は、上記フルオロビニルエーテル誘導体を追加仕込みしながら行うものである。

本明細書において、上記「追加仕込み」とは、重合反応に用いる単量体を重合

開始時に反応系に全量存在させておくのではなく、添加量の少なくとも一部分を重合開始後に断続的又は連続的に反応系に投入することを意味する。

上記重合反応は、通常、上記フルオロビニルエーテル誘導体と上記含フッ素エチレン性単量体とを追加仕込みしながら行う。

- 5 上記追加仕込みを行うことにより、反応系内の上記含フッ素エチレン性単量体と上記フルオロビニルエーテル誘導体との濃度比（以下、「モノマー濃度比」という。）を一定又はほぼ一定に保つことができる。モノマー濃度比を一定又はほぼ一定に保つことにより、後述の反応場が1つであれば、ポリマー鎖1本1本が同様若しくは近似した組成及び／又は分子量を有する含フッ素共重合体を製造する
10 ことができる。

上記重合反応は、上述のように追加仕込みを行うこと以外は、通常の方法を用いることができる。上記重合反応は、上記パーフルオロ飽和炭化水素の含フッ素共重合体に対する低親和性による本発明の効果を十分に活かすことができる点で、溶液重合により行うことが好ましい。

- 15 上記含フッ素共重合体製造方法により製造されたものであることを特徴とする含フッ素共重合体もまた、本発明の一つである。

上記含フッ素共重合体は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて測定した315～325℃に出現する融解熱量 ΔH （単位：J/g）と、含フッ素共重合体におけるフルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率C（単位：モル%）とが下記式

- 20 (a1) 及び下記式(b)を満たすものであることが好ましい。

$$0 \leq \Delta H \leq 6.4 - 0.48C \quad (5 \leq C \leq 13) \quad (a1)$$

$$0 \leq \Delta H \leq 0.2 \quad (13 < C \leq 18) \quad (b)$$

上記式(a1)としては、

$$0 \leq \Delta H \leq 6.375 - 0.475C \quad (5 \leq C \leq 13) \quad (a)$$

- 25 であることが、より好ましい。

本明細書において、上記「フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率C」とは、含フッ素共重合体の分子における全単量体単位が由来する単量体のモル数〔N〕に占める、フルオロビニルエーテル誘導体単位が由来するフルオロビニルエーテル誘導体のモル数〔N₁〕の割合であって、下記式

$$C_N (\%) = (N_1 / N) \times 100$$

で表される含有率 C_N の平均値を意味する。

上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C は、赤外吸収分光〔IR〕、又は、300℃における熔融NMRを用いて得られる値である。

- 5 本明細書において、上記「単量体単位」とは、上記含フッ素共重合体の分子構造上の一部分であって、単量体に由来する部分を意味する。上記「全単量体単位」は、上記含フッ素共重合体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。上記「全単量体単位が由来する単量体」は、従って、上記含フッ素共重合体をなすこととなった単量体全量である。
- 10 本明細書において、上記「フルオロビニルエーテル誘導体単位」とは、上記含フッ素共重合体の分子構造上の一部分であって、フルオロビニルエーテル誘導体に由来する部分を意味する。上記フルオロビニルエーテル誘導体単位は、上記含フッ素共重合体において、上記一般式(I)におけるAが重合前の単量体におけるものと同じものであってもよいし、このAが変化したものであってもよい。上
- 15 記Aが変化したものとしては、例えば、電離し得る官能基に変化したもの等が挙げられる。上記電離し得る官能基としては、例えば、Aとしての $-SO_2X^3$ (X^3 はハロゲン原子を示す。)がアルカリにより $-SO_3M^1$ 又は $-SO_3M^{1/2}$ (M^1 は、アルカリ金属を示し、 M^2 は、アルカリ土類金属を示す。)に変化したもの、更に酸により $-SO_3H$ に変化したもの等が挙げられる。
- 20 上記融解熱量 ΔH は、得られた含フッ素共重合体が、均一重合体であるか、不均一重合体であるかを判断する指標とすることができる。

本明細書において、上記均一重合体における「均一」とは、①1本のポリマー鎖においてフルオロビニルエーテル誘導体単位が偏って分布している部位がないか少ない状態、並びに／又は、②ポリマー鎖間でフルオロビニルエーテル誘導体

- 25 単位の含有率 C_N 及び／若しくは分子量のばらつきが小さい状態を意味する。

また、本明細書において、上記不均一重合体における「不均一」とは、③1本のポリマー鎖においてフルオロビニルエーテル誘導体単位の少ない部位と多い部位とが存在する状態、並びに／又は、④ポリマー鎖間でフルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C_N 及び／若しくは分子量にばらつきが生じた状態、を意味

する。単に「不均一」であるという場合、特に断りのない限り、上記③及び上記④を包含する概念である。

上記不均一重合体では、フルオロビニルエーテル誘導体単位の少ない部位、又は、フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C_N が低いポリマー鎖が結晶化
5 の原因となりやすい。上記結晶化が起きた部位（以下、「結晶化部位」という。）は、融解に多くの熱量を要することから、上記融解熱量 ΔH は、上記式（a）及び上記式（b）で示される範囲よりも大きくなるものと考えられる。一方、上記均一重合体の場合、1本のポリマー鎖中にフルオロビニルエーテル誘導体単位が均一又はほぼ均一に分散していることから、上記結晶化部位は生じにくく、融
10 解に要する熱量は、上記式（a）及び上記式（b）で示される範囲に入るものと考えられる。

上記含フッ素共重合体は、上記融解熱量 ΔH が上記範囲内であれば、含フッ素共重合体の1本のポリマー鎖中についてみれば、上記フルオロビニルエーテル誘導体と上記含フッ素エチレン性単量体とが均一又はほぼ均一に重合されているも
15 のであると推定され、含フッ素共重合体の各ポリマー鎖間についてみれば、フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C_N や分子量にばらつきが少なく、組成分布や分子量分布が狭いものであると推定される。

上記融解熱量 ΔH は、上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C が、上記式（a）及び上記式（b）において示したように、5～18モル%の範囲で
20 測定したものであることが好ましい。上記含フッ素共重合体は、上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C が18モル%を超えるものを製造する場合、反応系における上記フルオロビニルエーテル誘導体の濃度を大きくする必要があるので、フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C_N にばらつきは生じにくく、上述の不均一重合体にはなりにくい、得られる成形体が機械的強度に劣る。
25 上記含フッ素共重合体は、均一重合体として得られやすく、機械的強度を保ち、かつ、電解質膜やイオン交換膜として使用する際の機能性を低下させないためにも、上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C は5モル%以上であることが好ましい。

上記含フッ素共重合体を上述のように均一に重合することができる機構として

- は必ずしも明確ではないが以下のように考えられる。即ち、従来法では、上記フルオロビニルエーテル誘導体を重合してなるポリマー鎖が溶解又は膨潤するような溶媒を用いていたので、上記含フッ素共重合体は反応溶液中で析出することなく重合が進行し粘度が上昇する。粘度の上昇は、重合トルクの増大による攪拌の
- 5 停止による収率の低下のみならず、反応溶液中でモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤等の濃度、重合途中のラジカル等の拡散係数、熱伝導率、放熱速度等の物性等の不均一化をもたらす。このような濃度や物性等の環境の不均一性により、反応場が少なくとも2つ生成し、1つの反応場と他の反応場との間で共重合体分子の組成や分子量のばらつきが大きくなっていたものと考えられる。従来法は、更に、重合開始時に原料全量を加えるものである場合、重合反応が進行するにつれ、
- 10 モノマー濃度比が変化し、この変化も組成や分子量のばらつきの大きい共重合体が生成する原因の一つとなっていたと考えられる。

- 本発明の含フッ素共重合体製造方法においては、フルオロビニルエーテル誘導体との親和性が低いパーフルオロ飽和炭化水素中で重合反応を行っていることから、得られる含フッ素共重合体は溶解性又は膨潤性が低く、析出しやすいので、
- 15 反応溶液の粘度は高くない。従って、反応溶液中でモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤等の濃度、熱伝導率や放熱速度等は、均一又はほぼ均一に保たれ、1つの重合場で重合反応が進行すると考えられ、モノマー濃度比が変化しにくいように追加仕込みを行う効果も加わる結果、組成分布や分子量のばらつきを抑えた
- 20 含フッ素共重合体を高収率で得ることができるものと考えられる。

- 本発明の含フッ素共重合体製造方法における重合反応は、重合溶液体積（1リットル）に対する含フッ素共重合体の質量（以下、「ポリマー収量」ということがある。）を30 g/L以上にすることができるものである。上記重合反応は、上述のように、反応溶液の粘度が高くないものであるので、ポリマー収量が
- 25 30 g/L以上という高い値にすることができ、このように高いポリマー収量を示すこととなっても、上記含フッ素共重合体の組成分布や分子量のばらつきを抑えることができる。本発明の効果が発揮されるのは、特に、ポリマー収量が30 g/L以上になった状態以降の重合過程においてである。

本明細書において、上記「重合溶液」とは、上記重合反応における溶液であつ

て、上記重合反応が行われている最中の溶液又は上記重合反応が終了した後の溶液を意味する。上記重合溶液は、上記含フッ素共重合体を含まないものであり、上記パーフルオロ飽和炭化水素のほか、含フッ素エチレン性単量体、フルオロビニルエーテル誘導体、重合開始剤等の添加剤を含むものである。

- 5 本発明の含フッ素共重合体は、上記融解熱量 ΔH が上記範囲内であれば、含フッ素樹脂の一般的な成形温度である 300°C 以下の温度で成形しても、未溶融物が残存したり、得られる成形体の外観を損ねたりすることが少ないので、成形性に優れているといえる。

- 上記含フッ素共重合体を用いて形成されたものであることを特徴とする成形体
10 もまた、本発明の一つである。

本明細書において、上記「成形体」は、例えば、熔融成形法、キャスト法、含浸法等により得られるものであって、薄膜を含む膜、コーティング等をも含む概念である。

- 上記熔融成形法は、上記含フッ素共重合体を融点以上の温度に加熱し、プレス、
15 押し出し等の手段により成形加工する方法である。上記キャスト法は、通常、上記含フッ素共重合体を含フッ素溶媒、又は、アルコール/水混合溶媒等の溶媒に溶解させてなる溶液に必要に応じて造膜補助剤を添加して、ガラス等の基板に塗布し、乾燥させて、得られる皮膜を基板から剥離する方法である。上記含浸法は、
20 ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状物質又はその織布、多孔性物質等の基材を、含フッ素溶媒又は、アルコール/水混合溶媒等の溶媒に上記含フッ素共重合体を溶解してなる溶液に含浸し、乾燥させる方法である。上記成形体は、特に自立性の膜を製造する場合、上記含浸法により得られたものであることが好ましい。

- 上記成形体は、膜であることが好ましい。上記膜は、厚さが薄い部分に応力が集中し破れやすくなるので、厚さが均一又はほぼ均一であることが好ましい。上
25 記膜の厚さとしては、 $10\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記成形体は、また外観や風合いを向上する点で、平滑性を有するものであることが好ましい。

上記成形体は、所望により上記一般式(I)におけるAを電離し得る官能基に変換したものをを用いてもよい。上記電離し得る官能基としては、フルオロビニルエーテル誘導体単位について上述したもの等が挙げられる。このような電離し得

る官能基を有する成形体は、特に膜の場合、電解質膜、イオン交換膜等として用いることができる。本発明の成形体は、電解質膜又はイオン交換膜として、例えば、電解質用膜、リチウム電池用膜、食塩電解用膜、水電解用膜、ハロゲン化水素酸電解用膜、酸素濃縮器用膜、湿度センサー用膜、ガスセンサー用膜等に用い

5 ることができる。

上記成形体は、使用条件が通常過酷な固体高分子電解質型燃料電池においても長期間好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

10 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

以下の実施例1～4及び比較例1～3において、示差走査熱量測定は、以下の条件で行った。

測定機器：島津製作所製DSC-50

15 昇温速度：10℃/分

測定温度範囲：130～350℃

試料質量：約10mg

実施例1

20 内容積500mlのSUS製オートクレーブへ、溶媒としてパーフルオロシクロブタン227.5g及びパーフルオロ（エチルビニルエーテル）スルホン酸フルオライド（PFSEF, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ）を168.2g仕込み、脱気を行った。800rpmで攪拌しながら、温度を30℃の条件で、テトラフルオロエチレン〔TFE〕を全圧0.33MPaまで圧入して、開始剤ジ（
25 ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル）パーオキシドの8質量%パーフルオロヘキサノール溶液3.56gを圧入して重合反応を開始した。反応中は系外よりTFEを導入し、圧力を一定に保持させ、また、反応で消費されたPFSEFを断続的に合計7.0g圧入した。2時間後に未反応のTFEを系外に排出し、重合反応を停止させた。得られた反応液中の重合体濃度は87g/Lであり、系内の攪拌

状態は良好であった。重合反応終了後、クロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留クロロホルムを除去し、21.8gの共重合体aを得た。

得られた共重合体aの300℃溶融NMRから推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率Cは、16.2モル%であり、270℃、荷重0.21MPaにおけるメルトフローレート〔MFR〕は、6g/10分であり、320℃付近に観測されるDSCの融解ピーク面積は、0.0J/gであった。

10

実施例2

内容積500mlのSUS製オートクレーブへ、溶媒としてパーフルオロヘキサン266.4g及びPFSSFを166.4g仕込み、脱気を行った。800rpmで攪拌しながら、温度を30℃の条件で、TFEを全圧0.38MPaまで圧入して、開始剤ジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキシドの8質量%パーフルオロヘキサン溶液3.56gを圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外よりTFEを導入し、圧力を一定に保持させ、また、反応で消費されたPFSSFを断続的に合計7.7g圧入した。2.3時間後に未反応のTFEを系外に排出し、重合反応を停止させた。得られた反応液中の重合体濃度は、84g/Lであり、系内の攪拌状態は良好であった。重合反応終了後、クロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留クロロホルムを除去し、20.9gの共重合体bを得た。

得られた共重合体bの300℃溶融NMRから推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率Cは、15.9モル%であり、270℃、荷重0.21MPaにおけるMFRは、14.4g/10分であり、320℃付近に観測されるDSCの融解ピーク面積は、0.0J/gであった。

実施例 3

内容積 500 ml の SUS 製オートクレーブへ、溶媒としてパーフルオロジメチルシクロブタン 148.3 g 及び PFSF を 100.3 g 仕込み、脱気を行った。800 rpm で攪拌しながら、温度を 30℃ の条件で、TFE を全圧 0.39 MPa まで圧入して、開始剤ジ (ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル) パーオキシドの 6.8 質量% パーフルオロヘキサン溶液 2.15 g を圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外より TFE を導入し、圧力を一定に保持させ、また、反応で消費された PFSF を断続的に合計 4.3 g 圧入した。1.5 時間後に未反応の TFE を系外に排出し、重合反応を停止させた。得られた反応液中の重合体濃度は 89 g/L であり、系内の攪拌状態は良好であった。重合反応終了後、クロロホルムを 250 ml 投入し、30 分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを 250 ml 投入し、30 分間攪拌させた。この操作を 3 回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを 120℃ 真空下で残留クロロホルムを除去し、22.3 g の共重合体 c を得た。

得られた共重合体 c の 300℃ 溶融 NMR から推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率 C は、15.5 モル% であり、270℃、荷重 0.21 MPa における MFR は、8 g/10 分であり、320℃ 付近に観測される DSC の融解ピーク面積は、0.0 J/g であった。

実施例 4

内容積 100 ml の SUS 製オートクレーブへ、溶媒としてパーフルオロシクロブタン 43 g 及び PFSF を 11.4 g 仕込み、脱気を行った。1000 rpm で攪拌しながら、温度 30℃ の条件で TFE を全圧 0.71 MPa まで圧入して、開始剤ジ (ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル) パーオキシドの 8 質量% パーフルオロヘキサン溶液 1.0 g を圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外より TFE を導入し、圧力を一定に保持させ、また、反応で消費された PFSF を断続的に合計 0.5 g 圧入した。3.2 時間後に未反応の TFE を系外に排出し、重合反応を停止させた。得られた反応液中の重合体濃度は 124 g/

- 5 Lであり、系内の攪拌状態は良好であった。重合反応終了後、クロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で
- 5 残留クロロホルムを除去し、4.4gの共重合体dを得た。

得られた共重合体dの300℃溶融NMRから推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率Cは5.5モル%であり、320℃付近に観測されるDSCピークの融解熱量は2.7J/gであった。

10 比較例1

- 内容積500mlのSUS製オートクレーブへ、溶媒として CF_3CClFC
 ClFCF_3 と $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CF}_3$ との混合物 257.8g及びPF
SFを167.4g仕込み、脱気を行った。800rpmで攪拌しながら、温度
を30℃の条件で、TFEを全圧0.39MPaまで圧入して、開始剤ジ(ω-
15 ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキシドの8質量%パーフルオロヘキ
サン溶液3.56gを圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外よりTFE
を導入し、圧力を一定に保持させ、また反応で消費されたPF SFを断続的に7.
6g圧入した。1時間後に未反応のTFEを系外に排出し、重合反応を停止させ
た。得られた反応液中の重合体濃度は79g/Lであり、系内の攪拌状態は良好
20 であった。重合反応終了後、パーフルオロヘキサンを250ml投入し、30分
間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にパーフルオ
ロヘキサンを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポ
リマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留パーフルオ
ロヘキサンを除去し、19.8gの共重合体eを得た。

- 25 得られた共重合体eの300℃溶融NMRから推定されるフルオロビニルエー
テル誘導体の含有率Cは、14.6モル%であり、270℃、荷重0.21MP
aにおけるMFRは、0.95g/10分であり、320℃付近に観測されるD
SCの融解ピーク面積は、0.30J/gであった。

比較例 2

内容積500mlのSUS製オートクレーブへ、溶媒として $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 255.5g及びPFSFを166.4g仕込み、脱気を行った。800rpmで攪拌しながら、温度を30℃の条件で、TFEを全圧0.39MPaまで圧入して、開始剤ジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキシドの8質量%パーフルオロヘキサン溶液3.56g圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外よりTFEを導入し、圧力を一定に保持させ、また反応で消費されたPFSFを断続的に7.5g圧入した。1.2時間後に未反応のTFEを系外に排出し、重合反応を停止させた。得られた反応液中の重合体濃度は91g/Lであり、系内の攪拌状態は良好であった。重合反応終了後、クロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留クロロホルムを除去し、22.7gの共重合体fを得た。

得られた共重合体fの300℃熔融NMRから推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率Cは、13.7モル%であり、270℃、荷重0.21MPaにおけるMFRは、1.3g/10分であり、320℃付近に観測されるDSCの融解ピーク面積は、0.35J/gであった。

20 比較例 3

内容積100mlのSUS製オートクレーブへ、溶媒として CF_3CClFC
 ClFCF_3 と $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CF}_3$ の混合液 43g及びPFSFを1
 1.4g仕込み、脱気を行った。1000rpmで攪拌しながら、温度30℃の
 条件でTFEを全圧0.47MPaまで圧入して、開始剤ジ(ω-ヒドロパーフ
 ルオロヘキサノイル)パーオキシドの8質量%パーフルオロヘキサン溶液1.
 0gを圧入して、重合反応を開始した。反応中は系外よりTFEを導入し、圧力
 を一定に保持させ、また、反応で消費されたPFSFを断続的に合計0.5g圧
 入した。2.2時間後に未反応のTFEを系外に排出し、重合反応を停止させた。
 得られた反応液中の重合体濃度は、152g/Lであった。重合反応終了後、ク

クロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。次に、遠心分離器を用いて固液分離し、その固形分にクロロホルムを250ml投入し、30分間攪拌させた。この操作を3回行い、ポリマーを洗浄した。次に、この洗浄ポリマーを120℃真空下で残留クロロホルムを除去し、4.9gの共重合体hを得た。

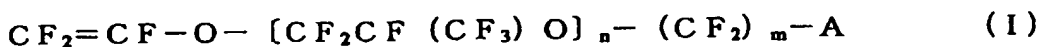
- 5 得られた共重合体hの300℃溶融NMRから推定されるフルオロビニルエーテル誘導体の含有率Cは6.5モル%であり、320℃付近に観測されるDSCピークの融解熱量は3.8J/gであった。

産業上の利用可能性

- 10 本発明の含フッ素共重合体製造方法は、上述の構成を有するので、組成及び／又は分子量のばらつきを抑えた含フッ素共重合体を高収率で製造することができる。

請求の範囲

1. 含フッ素エチレン性単量体と、下記一般式 (I)



- 5 (式中、 n は、0～3の整数を示す。 m は、1～5の整数を示す。 A は、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 又は $-\text{COOY}$ を示す。 X は、ハロゲン原子又は $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を示す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、アルカリ金属、アルキル基若しくはスルホニル含有基を示す。 Y は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表される少なくとも1種類のフルオロビニルエーテル誘導体との重合反応により含フッ素共重合体を得ることよりなる含フッ素共重合体製造方法であって、
10 前記含フッ素エチレン性単量体は、下記一般式 (I I)



- (式中、 R_f^1 は、フッ素原子、塩素原子、 R_f^2 又は OR_f^2 を示し、 R_f^2 は、炭素数1～9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるパーハロエチレン性単量体、及び/又は、下記一般式 (I I I)



- (式中、 X^1 は、水素原子又はフッ素原子を示し、 X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 R_f^3 又は OR_f^3 を示す。 R_f^3 は、炭素数1～9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。)で表される水素含有フルオロエチレン性単量体であり、
20 前記重合反応は、パーフルオロ飽和炭化水素中で行うものであり、前記含フッ素エチレン性単量体と前記フルオロビニルエーテル誘導体とを追加仕込みしながら行う
25 ことを特徴とする含フッ素共重合体製造方法。

2. 重合反応は、重合溶液体積に対する含フッ素共重合体の質量を30 g/L以上にすることができるものである請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体製造方法。

3. パーフルオロ飽和炭化水素は、炭素数20以下であり、環状構造又は直鎖構造を有し、分岐構造を有していてもよい請求の範囲第1又は2項記載の含フッ素共重合体製造方法。

5

4. パーフルオロ飽和炭化水素は、パーフルオロヘキサン又はパーフルオロシクロブタンである請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体製造方法。

5. 含フッ素エチレン性単量体は、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ であり、 n は、0であり、 m
10 は、2であり、 A は、 $-\text{SO}_2\text{F}$ である請求の範囲第1、2、3又は4項記載の含フッ素共重合体製造方法。

6. 請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載の含フッ素共重合体製造方法により製造されたものである

15 ことを特徴とする含フッ素共重合体。

7. 示差走査熱量計で測定した315～325℃に出現する融解熱量 ΔH （単位： J/g ）と、含フッ素共重合体におけるフルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率 C （単位：モル％）とが下記式（a）及び下記式（b）を満たすもので
20 ある請求の範囲第6項記載の含フッ素共重合体。

$$0 \leq \Delta H \leq 6.375 - 0.475C \quad (5 \leq C \leq 13) \quad (a)$$

$$0 \leq \Delta H \leq 0.2 \quad (13 < C \leq 18) \quad (b)$$

8. 請求の範囲第6又は7項記載の含フッ素共重合体を用いて形成されたもの
25 である
ことを特徴とする成形体。

9. 膜である請求の範囲第8項記載の成形体。

10. 請求の範囲第8又は9項記載の成形体を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F214/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-322034 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 22 November, 1994 (22.11.94), Full text & EP 606842 A1	6-10
X	JP 41-7949 B1 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 26 April, 1966 (26.04.66), Full text & US 3282875 A	6-10
A	JP 6-157675 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Full text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 October, 2003 (09.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07615**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-157609 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 11-302394 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08F214/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08F214/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPIL Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-322034 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1994. 11. 22, 全文 & EP 606842 A1	6-10
X	JP 41-7949 B1 (イー、アイ、デュポン、デ、ニモアス、アンド、カンパニー) 1966. 04. 26, 全文 & US 3282875 A	6-10
A	JP 6-157675 A (旭硝子株式会社) 1994. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 10. 03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-157609 A (旭硝子株式会社)1994. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-302394 A (旭硝子株式会社)1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-10